

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-001079

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl.

C07F 9/08  
C08K 5/524  
C08L101/00

(21)Application number : 03-211193

(71)Applicant : DAIHACHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1991

(72)Inventor : MATSUMURA TADANORI  
TANAKA YOSHINORI

(30)Priority

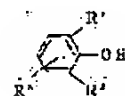
Priority number : 03 84188 Priority date : 16.04.1991 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF AROMATIC DIPHOSPHATE AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound useful for e.g. engineering plastics excellent in thermal stability, molding processability and flame retardancy by reaction in the presence of a Lewis acid catalyst between each specific diaryphosphorohalide and aromatic dihydroxyl compound.

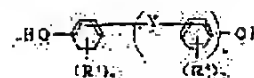
CONSTITUTION: Firstly, reaction is made in the presence of a Lewis acid catalyst such as magnesium chloride between (A) an aromatic monohydroxyl compound having steric hindrance at ortho site of formula I (R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each lower alkyl; R<sub>3</sub> is H or lower alkyl) and (B) a phosphorus oxyhalide to produce a diaryphosphorohalide of formula II (X is halogen). Then, an aromatic dihydroxyl compound of formula III (R<sub>4</sub> is H or lower alkyl; Y is lone bond, CH<sub>2</sub>, etc.; (k) is 0 or 1; (m) is 0-4) is reacted in the presence of a Lewis acid catalyst with the compound of the formula II, thus obtaining the objective compound of formula IV. A flame-retardant resin composition is obtained by incorporating (1) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin except for polyester or a thermosetting resin with (2) 0.1-100 pts.wt. of said compound.



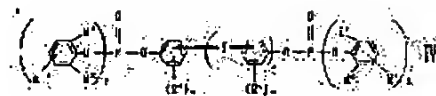
I



II



III



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2552780

[Date of registration] 22.08.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

特開平5-1079

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示面所
C 0 7 F 9/08		K 7106-4H		
		L 7106-4H		
		U 7106-4H		
C 0 8 K 5/524	K C B	7167-4 J		
C 0 8 L 101/00		7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全11頁)

(21) 出願番号 特願平3-211193

(22) 出願日 平成3年(1991)8月23日

(31) 優先権主張番号 特願平3-84188

(32) 優先日 平3(1991)4月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000149561

大八化学工業株式会社

大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号

(72) 発明者 松村 忠典

大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 株式

会社大八化学工業所内

(72) 発明者 田中 良典

大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 株式

会社大八化学工業所内

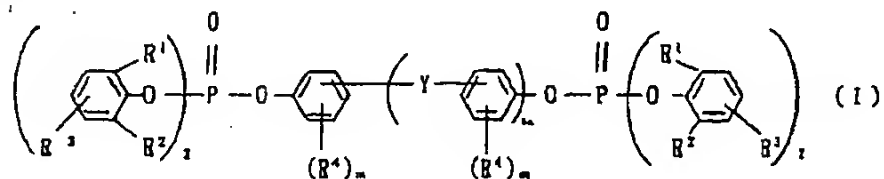
(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 芳香族ジホスフェートの製造方法と用途

(57) 【要約】

\* 【化1】

【構成】 一般式 (I) :



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一または異なって、低級アルキル基を、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同一または異なって水素原子または低級アルキル基を、Yは結合手、-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-もしくは-N=N-基を、kは0または1を及びmは0

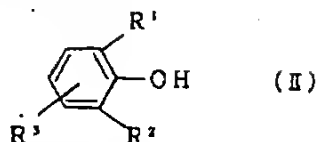
～4の整数を示す。)で示される芳香族ジホスフェートを結晶性粉末として得る製造方法。

【効果】 高純度で得られるこの化合物は、熱安定性に優れ、また成形加工性を著しく改善し、各種樹脂に優れた難燃性を付与し得る。

【特許請求の範囲】

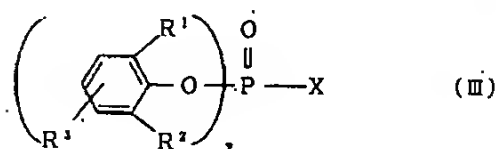
【請求項1】 一般式 (II) :

【化1】



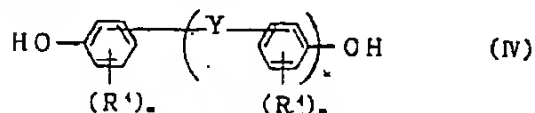
(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、同一または異なって低級アルキル基を、 $\text{R}^3$  は水素原子または低級アルキル基を示す。) で示されるオルト位に立体障害基を有する芳香族モノヒドロキシ化合物とオキシハロゲン化リンとをルイス酸触媒の存在下で反応させ、一般式 (III) :

【化2】



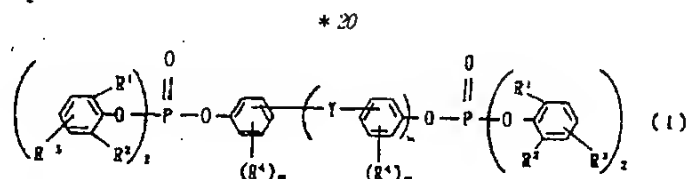
\* (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は上記と同一意義、及び  $\text{X}$  はハロゲンを示す。) で示されるジアリールホスホロハリデートを得、ついでこれに一般式 (IV) :

【化3】



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子または低級アルキル基を、 $\text{Y}$  は結合手、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、もしくは  $-\text{N}=\text{N}-$  基を、 $k$  は0または1を、及び  $m$  は0~4の整数を示す。) で示される芳香族ジヒドロキシ化合物をルイス酸触媒下に反応させて一般式 (I) :

【化4】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{Y}$ 、 $k$  及び  $m$  は上記と同一意義) で示される芳香族ジホスフェートを結晶性粉末として得ることを特徴とする芳香族ジホスフェートの製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載のルイス酸触媒が塩化マグネシウムである、請求項1に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の方法で製造される芳香族ジホスフェート化合物と、熱可塑性樹脂 (但し、ポリエステルを除く) または熱硬化性樹脂とを含有する難燃性熱安定性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂 (但し、ポリエステルを除く) または熱硬化性樹脂100重量部に対して請求項1に記載の方法で製造される化合物が0.1~100重量部の割合で含有される、請求項3に記載の難燃性熱安定性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、芳香族ジホスフェートの製造方法及びその用途に関する。この発明の芳香族ジホスフェートは高純度であり、結晶性粉末で熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に対し難燃剤、酸化防止剤、可塑剤として効果を発揮する難燃性熱安定性の付与及び/または成形加工性の向上を与えることができる。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に難燃性を付与するためには、樹脂成形品の調製時に難燃剤を添加する方法が採用されている。難燃剤としては無機化合物、有機リン化合物、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物などがある。上記化合物のうち優れた難燃効果を発揮するのは有機ハロゲン化合物およびハロゲン含有有機リン化合物である。しかし、これらハロゲンを含有する化合物は、樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し金型を腐食させたり、樹脂自身を劣化させ着色が起こる。さらに作業環境を悪化させるという問題もある。また火災などによる燃焼に際して、人体に有害なハロゲン化水素などの有毒ガスを発生するという問題もある。

【0003】 ハロゲンを含まない難燃剤としては、水酸化マグネシウムなどの無機系の化合物がある。しかし、これらの無機系の化合物は難燃効果が著しく低く、十分な効果を得るためには多量に添加する必要がある。それによって樹脂本来の物性が損なわれるという欠点がある。

【0004】 ハロゲンを含まず、比較的良好な難燃効果が得られる難燃剤として、有機リン化合物が汎用されている。代表的な有機リン化合物としてトリフェニルホスフェート (TPP) がよく知られている。しかし、トリ

フェニルホスフェートは耐熱性に劣り、揮発性が高いという欠点がある。

【0005】揮発性の低い有機リン化合物としては特公昭51-19858号や特公平2-18336号に記載されている縮合リン酸エステルがある。しかし、これらのものもトリフェニルホスフェートよりは耐熱性は優れたものの、近年、開発が進んでいるエンジニアリングプラスチック、さらにスーパーエンジニアリングプラスチックなどの高機能プラスチックでは成形に300℃前後の高い温度が必要とされ、このような高温には耐えられない。また、これら特許に記載の縮合リン酸エステルは液体状の化合物であるため、樹脂組成物の熱変形温度を低下させるなど、樹脂物性の低下が著しい。

【0006】低揮発性でかつ耐熱性を有する難燃剤としてはアメリカ特許第4,134,876号に記載の、オルト位に立体障害基を持つ芳香族基を有する有機リン酸エステルがある。この化合物は、

一般式： $M:PO_4[D-PO_4-(M)]_nM$

(式中、Mは芳香族モノヒドロキシ誘導体残基、Dは芳香族ジヒドロキシ残基及びnは平均値が1~5の間の値)に示される芳香族ジホスフェートを含む縮合リン酸エステル混合物である。当該特許は、主にn≧1の縮合リン酸エステル混合物に関するものであり、実施例に示されている有機リン酸エステルも全てn≧1の縮合リン酸エステル混合物である。その形状は着色した樹脂状固体あるいは固体であり、有機重合体に混合する場合、成形加工性が良いとは言えない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】低揮発性で熱安定性を有する難燃剤として、上記芳香族ジホスフェートに着目し、この化合物を高純度で、しかも成形加工性のよいものを製造するべく鋭意研究を行なった。

【0008】すなわち、一般式(1)の芳香族ジホスフェートを製造する方法としては、(1)芳香族モノヒドロキシ化合物にオキシハロゲン化リンを反応させ、さらに芳香族ジヒドロキシ化合物を反応させる方法と、

(2)芳香族ジヒドロキシ化合物とオキシハロゲン化リンとを反応させた後、芳香族モノヒドロキシ化合物とを反応させる方法が考えられる。(1)の場合、オルト位に立体障害基を持たない芳香族モノヒドロキシ化合物ではオキシハロゲン化リンと反応させた場合、目的とするジアリールホスホロハリデートだけでなくモノアリールホスホロハリデート、トリアリールホスフェートおよび未反応のオキシハロゲン化リンの混合物となり、このまま芳香族ジヒドロキシ化合物と反応させたのでは高純度のジホスフェートが得られず、蒸留などの精製工程が必要であった。この場合、収率は著しく低下し経済的な製造方法とは言えない。(2)の場合、理論量のオキシハロゲン化リンと芳香族ジヒドロキシ化合物との反応で

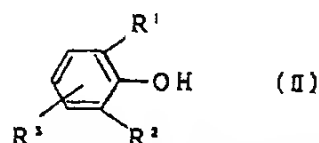
キシ化合物を反応させて得られる化合物は縮合リン酸エステルを多量に含有することとなり、その形状は樹脂状となる。過剰のオキシハロゲン化リンを用いたとしても、縮合物の副生する割合は低減されるが、やはり縮合物を含有し、高純度のジホスフェートを得ることはできない。またこの場合、反応物中の未反応のオキシハロゲン化リンは、芳香族モノヒドロキシ化合物との反応の前に除去される必要があり、経済的、効率的な製造方法とは言えない。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明によれば、一般式(II)：

【0010】

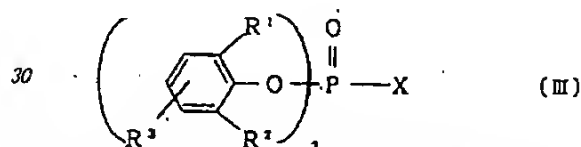
【化5】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一または異なって低級アルキル基を、R<sup>3</sup>は水素原子または低級アルキル基を示す。)で示されるオルト位に立体障害基を有する芳香族モノヒドロキシ化合物とオキシハロゲン化リンとをルイス酸触媒の存在下で反応させ、一般式(III)：

【0011】

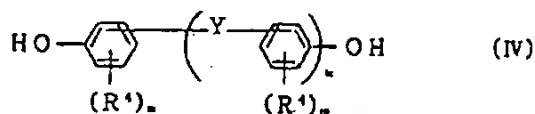
【化6】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は上記と同一定義、及びXはハロゲンを示す。)で示されるジアリールホスホロハリデートを得、ついでこれに一般式(IV)：

【0012】

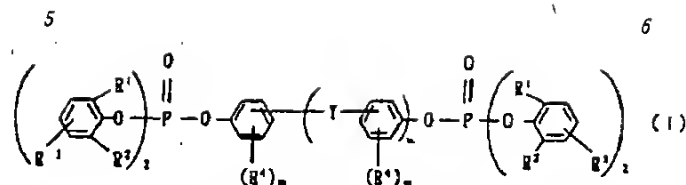
【化7】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子または低級アルキル基を、Yは結合手、-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, もしくは-N=N-基を、kは0または1を、及びmは0~4の整数を示す。)で示される芳香族ジヒドロキシ化合物をルイス酸触媒下に反応させて一般式(1)：

【0013】

【化8】



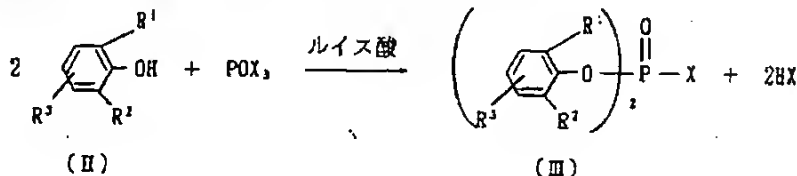
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{Y}$ 、 $k$ 及び $m$ は上記と同一意義)で示される芳香族ジホスフェートを結晶性粉末として得ることを特徴とする芳香族ジホスフェートの製造方法が提供される。

\*【0014】これを反応図式で示すと次の通りである。

1. 第1工程

【0015】

\*10 【化9】

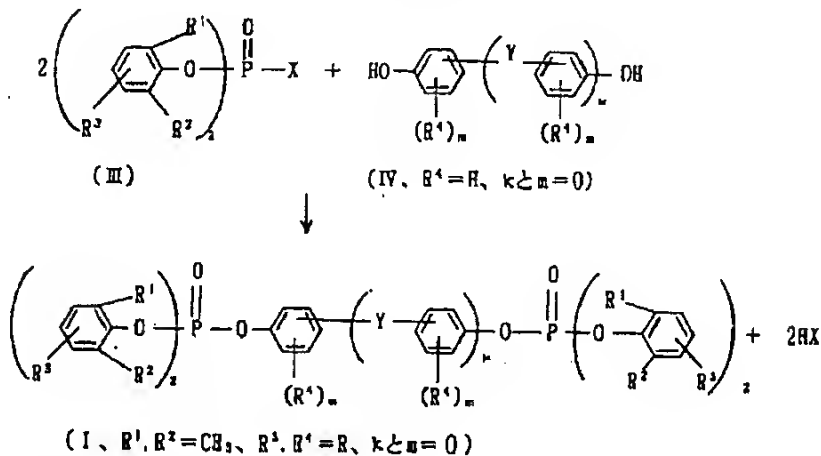


2. 第2工程

【0016】

※【化10】

※



【0017】上記 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ に関する「低級アルキル基」とは、直鎖または分枝状の $\text{C}_{1-5}$ アルキル基であって、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、イソペンチル、 $tert$ -ペンチル、 $neo$ -ペンチル等があり、特にメチル基が好ましい。

【0018】第一工程で用いられる芳香族モノヒドロキシ化合物(II)の具体例としては、2,6-キシレノール、2,4,6-トリメチルフェノールなどが挙げられ、2,6-キシレノールが好ましい。

【0019】また、オキシハロゲン化リンとしては、オキシ塩化リンまたはオキシ臭化リンが挙げられ、オキシ塩化リンが好ましい。

【0020】第二工程で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物(IV)としては、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロガテコール、4,4'-ビフェノール、2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ビス

フェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどが挙げられ、なかでもハイドロキノン、レゾルシン、4,4'-ビフェノールが好ましい。

【0021】反応に用いられるルイス酸触媒としては、第一工程では、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、四塩化チタン、五塩化アンチモン、塩化亜鉛、塩化スズなどが挙げられ、特に塩化マグネシウムが好ましい。これらの化合物を2種以上混合して使用してもよい。

【0022】第二工程に用いられる触媒としては、第一工程の触媒をそのまま使用してもよいが、さらに添加してもよい。その場合には、塩化アルミニウムが好ましい。またアミンを触媒として用いてもかまわない。アミンとしては例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどがある。

【0023】オキシハロゲン化リンは、化合物(II)に対し、少なくとも0.5モル当量の割合で用いられる。

オキシハロゲン化リンは、通常化合物(II)の1モルに

対して、1～1.2モル用いられる。

【0024】オキシハロゲン化リンが過剰であると、アリールホスホジハリデートの副生割合が高くなり、第二工程において芳香族ジヒドロキシ化合物との間で高次の縮合物が副生する。オキシハロゲン化リンが過少であると、トリアリールホスフェートの副生割合が高くなり、いずれの場合にも生成物の純度が低下する。

【0025】また、化合物(IV)は、化合物(III)に対し、0.5モル当量の割合で使用される。

【0026】第一工程の触媒の使用量はオキシハロゲン化リンに対して0.1重量%以上、好ましくは0.5～2.0重量%の範囲である。

【0027】第二工程の触媒の使用量は第一工程で使用されたオキシハロゲン化リンに対して0.1重量%以上、好ましくは0.5～5.0重量%の範囲である。

【0028】反応温度は、第一工程及び第二工程共に50～250℃、好ましくは100～200℃である。反応により副生するハロゲン化水素を反応系外に除去し反応を促進させる目的で、反応系内を減圧にしてもよい。

【0029】反応溶媒は、第一工程においては、必ずしも必要としないが、任意に用いることができる。その場合の溶媒としては、例えばキシレン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどが挙げられる。

【0030】第一工程においては、反応生成物は通常99%以上の高純度であり、精製工程を経ずに第二工程に用いることができる。

【0031】第二工程においては、反応終了後、反応物中の触媒などの不純物は常法により洗浄除去される。例えば、反応物を塩酸などの酸水溶液と接触させ、これらの不純物を水溶液側に抽出することにより達成される。この時、芳香族ジホスフェートが固体となることを防ぐ目的と、その後の晶析溶媒をかねて、有機溶媒が添加される。用いられる有機溶媒としては芳香族ジホスフェートの溶解度が高温で高く、低温で低いものが好ましい。例えばトルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどがあるが、これらに限定されるものではない。また、これらを混合して使用してもかまわない。接触時の温度は、室温から水溶液の沸点以下までであり、有機溶媒の使用量は接触時の温度において、少なくとも芳香族ジホスフェートの析出が起らない量であればかまわない。

【0032】洗浄された混合液は、そのまま冷却して結晶を析出させ固体成分を濾過などの方法で分離するか、あるいは溶液中に溶解または分散している水分を除去後、結晶を析出させ固体成分を分離してもよい。得られた結晶は、そのまま乾燥して用いるか、あるいは、水、メタノール、エタノールなどの、芳香族ジホスフェートを実質上溶解しない溶剤で洗浄したのち乾燥して用いることができる。

【0033】この発明の方法により製造した芳香族ジホ

スフェートは、熱可塑性樹脂(但し、ポリエステルを除く)及び熱硬化性樹脂に対し、難燃剤、酸化防止剤、可塑剤として効果を発揮するため、難燃性、熱安定性を付与し及び/または成型加工性を向上させることができる。亦、樹脂物性の低下が少ない。

【0034】熱可塑性樹脂としては、塩素化ポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、スチレン系樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ACS樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、変性ポリフェニレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリカルボジイミド、液晶ポリマー、複合化プラスチックなどがある。熱硬化性樹脂としては、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂などがある。上記樹脂は1種または2種以上が混合されて用いられてもよい。本発明の難燃性組成物は、必要に応じて各種添加剤、例えば他の難燃剤、酸化防止剤、充填剤、滑剤などを含有してもよい。使用される芳香族ジホスフェートの種類および量は、使用される樹脂、必要とされる難燃性の度合に応じて適宜決定される。芳香族ジホスフェートは、通常、上記樹脂100重量部に対して、0.1～100重量部の割合で用いられる。上記樹脂、芳香族ジホスフェートおよび必要に応じて上記添加剤を公知の方法により混練し、成形することにより、難燃性の成形体が得られる。芳香族ジホスフェートは、例えば、上記樹脂を塊状重合により製造するときに仕込まれる単量体とともに添加され、樹脂の塊状重合の反応終期に添加され、樹脂の成形時に添加され、あるいは、フィルム、繊維などの樹脂製品の表面に溶液もしくは分散液として塗布されることにより付与される。

【0035】樹脂組成物の調製時の作業性の面からは、難燃剤の形状として、樹脂との混練効果の良い粉体のものが好ましいが、この発明の方法により製造される芳香族ジホスフェートは、98%以上の高純度の粉末である。また、エンジニアリングプラスチック、それ以上の機能を持つスーパーエンジニアリングプラスチックの成形加工には前述したように高温が必要とされるが、上記化合物は熱安定性にすぐれ、成形加工時の高温に耐え、樹脂に適度な可塑性を与え、加工性を改良できる。

#### 【実施例】

##### 【0036】実施例1

4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、および水スクラバーを連結したコンデンサーを取り付け、このフラスコに244gの2,6-キシレノール、20gのキシレン、1.5gの塩化マグネシウムを入れ、加熱、

混合した。反応液の温度が120℃に達した時点で、オキシ塩化リン153gを約2時間に亘って添加した。このとき発生した塩酸ガスは水スクラバーへ導いた。オキシ塩化リンの添加が終了した後、反応液の温度を徐々に180℃まで2時間かけて上昇させて反応を完結させた。得られたジ(2,6-キシリル)ホスホクロリドートの収率は99.7%であった。ガスクロマトグラフ\*

\*イーで分析した生成物中の有機リン化合物の組成比および収率を表1に示す。

【0037】後述の実施例2~4、および比較例1~2で得られた生成物についての結果も同時に表1に示す。

【0038】

【表1】

表1

実施例	芳香族モノクロキシ化合物 (g)	オキシ塩化リン (g)	ルイス酸触媒 (g)	収率 (%)	リン酸エステル組成比 (%) モノアリールホスホクロリド ジアリールホスホクロリド トリアリールホスホクロリド
実施例 1	2,6-キシリル-4 244	オキシ塩化リン 153	MgCl <sub>2</sub> 1.5	99.7	0.0 99.4 0.6
実施例 2	2,6-キシリル-4 244	オキシ塩化リン 153	AlCl <sub>3</sub> 1.5	99.3	0.0 99.0 1.0
実施例 3	2,6-キシリル-4 244	オキシ塩化リン 393	MgCl <sub>2</sub> 1.5	99.9	0.0 99.5 0.5
実施例 4	2,4,6-トリクロロベンゼン 272	オキシ塩化リン 153	MgCl <sub>2</sub> 1.5	99.9	0.0 99.7 0.3
比較例 1	75/-4 186	オキシ塩化リン 153	MgCl <sub>2</sub> 1.5	99.5	14.4 67.0 18.6
比較例 2	3,5-キシリル-4 244	オキシ塩化リン 153	MgCl <sub>2</sub> 1.5	99.6	14.1 69.7 16.2

【0039】実施例2

塩化マグネシウムに代えて塩化アルミニウムを用いたこ

と以外は、実施例1と同様にしてジ(2,6-キシリル)ホスホクロリドを得た。

## 【0040】実施例3

オキシ塩化リン153gに代えてオキシ臭化リン393gを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてジ(2,6-キシリル)ホスホクロリドを得た。

## 【0041】実施例4

2,6-キシレノール244gに代えて2,4,6-トリメチルフェノール272gを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてジ(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスホクロリドを得た。

## 【0042】比較例1

2,6-キシレノール244gに代えてフェノール188gを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてジフェニルホスホクロリドを得た。

## 【0043】比較例2

2,6-キシレノールに代えて3,5-キシレノールを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてジ(3,5-キシリル)ホスホクロリドを得た。

【0044】実施例5～7においては、実施例1の方法により得たジ(2,6-キシリル)ホスホクロリドを用いた。

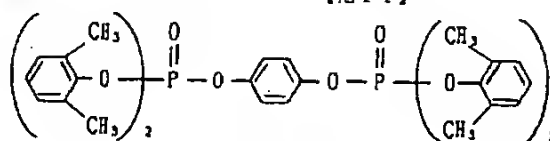
## 【0045】実施例5

4つフラスコに攪拌機、温度計、および水スクラバー

を連結したコンデンサーを取り付け、このフラスコに345gのジ(2,6-キシリル)ホスホクロリド、55gのハイドロキノン、1.5gの塩化アルミニウムを入れ、加熱、混合し、反応液の温度を徐々に180℃まで2時間かけ上昇させて脱塩酸反応を行なった。同温度にて2時間熟成後、200mmHg減圧下でさらに2時間熟成を行ない、反応を完結させた。反応液にキシレン500g、10%塩酸水200gを添加し、攪拌して残存する触媒などを除去し、さらに水洗を行なった。後、攪拌しながら室温まで冷却して結晶を析出させた。析出した結晶を濾過により分離し、メタノール200gで洗浄した後100℃にて減圧乾燥した。得られた結晶は、白色の結晶性粉末であり、収量は326g、収率は95%であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析したところ、得られた結晶の純度は98.5%であり、下記式に示す構造を有している(これを化合物1とする)。融点は171～172℃であった。得られた結晶の収量、収率、純度および融点を表2に示す。実施例6～7で得られた生成物の結果も同時に表2に示す。

## 【0046】

## 【化11】



化合物 1

## 【0047】

## 【表2】



13

14

## \*【0048】実施例6

ハイドロキノンに代えてレゾルシンを用いたこと以外は、実施例4と同様にして下記式に示す白色粉末の芳香族ジホスフェートを得た（これを化合物2とする）。

【0049】

【化12】

10

20

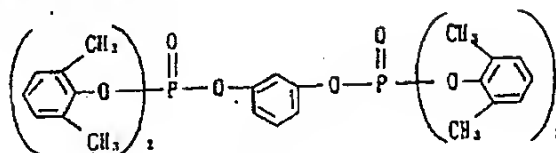
30

40

表-2

実施例	芳香族ジホスフェート化合物 (g)	ビス(2,6-ジメチルフェノキシ)メタン (g)	収量 (g)	収率 (%)	外観	融点 (°C)	純度 (%)
実施例5	ハイドロキノン 55	345	326	95	白色粉末状結晶	171-173	98.5
実施例6	レゾルシン 55	345	330	98	白色粉末状結晶	98-101	99.0
実施例7	4,4'-ビスフェノール 93	345	355	93	白色粉末状結晶	187-189	98.7

\*



化合物 2

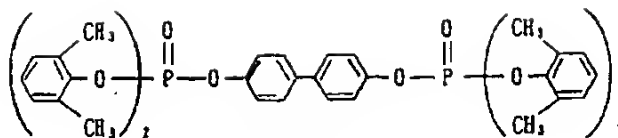
## 【0050】実施例7

ハイドロキノン55gに代えて4,4'-ビスフェノール 93gを用い、キシレンの代わりにジクロルベンゼンを

用いたこと以外は、実施例4と同様にして下記式に示す白色粉末の芳香族ジホスフェートを得た（これを化合物 2とする）。

{ 0 0 5 1 }

【化 1 3】



化合物 3

【0052】实施例8

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)オキサ  
 イド60部、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン40部から  
 なる樹脂に、実施例5~7で得た難燃剤10部を添加  
 し、ミキサーで混合後、300℃に保持した押し出し機  
 を通してコンパウンディングペレットを得た。このペレ  
 ットを射出成形機にいれ、290~300℃で成形し、\*

\*試験片を得た。この試験片を用いて難燃性、変色性、熱変形温度、アイゾット衝撃強度、引っ張り強度を測定した。これらの結果を表3に示す。後述の比較例3の結果もあわせて表3に示す。

【0053】

【表 3】

表-3

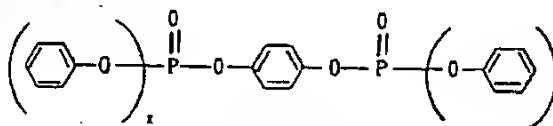
	離 染 剤	離 染 性	変 色 性	熱変形温度 (℃)	74°J 衝撃強度 (kg-pcm/cm)	引張り強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例 8	化合物 1	V-0	変色せず	130	27	650
	化合物 2	V-0	変色せず	128	26	640
	化合物 3	V-0	変色せず	131	28	660
比較例 3	TPP	V-2	変色あり	109	12	480
	化合物 4	V-2	わずかに変色	116	16	510
	化合物 5	V-2	わずかに変色	110	14	530
	ナ シ	燃 焼	わずかに変色	133	30	680

【0054】比較例3

TPP および下記構造式の化合物を難燃剤として用いて試験片を得たこと以外は実施例 8 と同様である。

※【0 0 5 5】

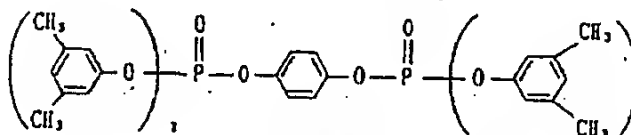
【化 1 4】



化合物 4

【0056】

【化 15】



· 化合物 5

【0057】实施例9

50 ポリカーボネート樹脂100部に実施例5~7で得た難

燃剤10部を添加し、ミキサーで混合後、280℃に保持した押し出し機を通してコンパウンディングペレットを得た。このペレットを射出成形機にいれ、260～280℃で成形し、試験片を得た。この試験片を用いて実施例8と同様にして難燃性、変色性、熱変形温度、アイ\*

表-4

	難燃剤	難燃性	変色性	熱変形温度 (℃)	1/2インチ衝撃強度 (kg-pcm/cm)	引張り強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例9	化合物1	V-0	変色せず	132	90	620
	化合物2	V-0	変色せず	130	88	610
	化合物3	V-0	変色せず	133	92	640
比較例4	TPP	V-2	変色あり	108	79	450
	化合物4	V-2	わずかに変色	112	83	480
	化合物5	V-2	わずかに変色	111	62	502
	ナシ	燃焼	わずかに変色	134	95	650

## 【0059】比較例4

TPPおよび化合物4～5を難燃剤として用いて試験片を得たこと以外は実施例9と同様である。

## 【0060】実施例10

ポリフェニレンスルフィド樹脂100部に実施例5～7で得た難燃剤10部を添加し、ミキサーで混合後、350℃に保持した押し出し機を通してコンパウンディング※

表-5

	難燃剤	難燃性	変色性	メルトフローレート (g/10min)
実施例10	化合物1	V-0	変色せず	24
	化合物2	V-0	変色せず	35
	化合物3	V-0	変色せず	18
比較例5	TPP	コンパウンドペレットを作成する際に分解がおり、試験片を作成することができなかった。		12
	化合物4			
	化合物5			
	ナシ	燃焼	わずかに変色	

## 【0062】比較例5

TPPおよび化合物4～5を難燃剤として用いて試験片を得たこと以外は実施例10と同様である。

難燃性

\*ゾット衝撃強度、引っ張り強度を測定した。これらの結果を表4に示す。後述の比較例4の結果もあわせて表4に示す。

【0058】

【表4】

※ペレットを得た。このペレットを射出成形機にいれ、330～350℃で成形し、試験片を得た。この試験片を用いて難燃性、変色性、メルトフローレートを測定した。これらの結果を表5に示す。後述の比較例5の結果もあわせて表5に示す。

【0061】

【表5】

UL-94の試験法により、試験片の難燃性を判定した。難燃性V-0、V-1、V-2およびHBの4種類に分類した。

50 変色性

19

試験片の変色を目視により判定した。

熱変形温度

ASTM規格D-648に準じ、荷重18.6kg/cm<sup>2</sup>で測定した。

アイソット衝撃強度

ASTM規格D-256に準じて測定した。

引っ張り強度

ASTM規格D-638に準じて測定した。

メルトフローレート

JIS規格K7210に準じ、測定温度330℃、荷重 10  
5kg、操作Aにより測定した。

【0063】

【発明の効果】本発明の方法によれば、熱安定性に優れ

20

た芳香族ジホスフェートを98%以上の高純度で、かつ樹脂組成物の調製時の作業性の良好な粉末として経済的に製造することが可能である。この芳香族ジホスフェートは各種熱可塑性樹脂（但し、ポリエステルを除く）または熱硬化性樹脂と混合したときに該上記樹脂に優れた難燃性を付与し得る。この芳香族ジホスフェートは熱安定性に優れ、又酸化防止剤として効果を発揮する為、成形加工時の熱分解による樹脂の着色および劣化がなく上記樹脂の物性を低下させることが極めて少ない。またこの芳香族ジホスフェートは加工性の劣るエンジニアリングプラスチック、スーパーエンジニアリングプラスチックに適度な可塑性を付与し、該プラスチックの成形加工性を著しく改善し得る。